

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. August 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/073357 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 1/30**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000794
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Januar 2005 (27.01.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 005 010.4 30. Januar 2004 (30.01.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
., 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BECKER, Heike** [DE/DE]; Emil-Heckel-Str. 16, 68163 Mannheim (DE). **DEGEN, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Heinrich-v.-Gagern-Str. 11, 64653 Lorsch (DE). **GUZMANN, Marcus** [DE/DE]; Theodor-Heuss-Str. 2, 69242 Mühlhausen (DE). **GAss, Tanja** [DE/DE]; Saarstr. 17, 67227 Frankenthal (DE). **BRAIG, Volker** [DE/DE]; In der Steig 4, 69469 Weinheim-Lützelsachsen (DE).
- (74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER FOR TREATING SURFACES

(54) Bezeichnung: POLYMER FÜR DIE BEHANDLUNG VON OBERFLÄCHEN

(57) **Abstract:** The invention relates to compositions for treating hard surfaces and containing a water-soluble or water-dispersible compound, as constituent A, that can be obtained by the reaction of aa) polyalkylene polyamines, polyamidoamines, polyamidoamines grafted by ethyleneimine, polyetheramines, and mixtures of the cited compounds, as constituent Aa; ab) optionally at least bifunctional crosslinkers that comprise, as a functional group, a halogenhydrine, glycidyl, aziridine or isocyanate unit, or a halogen atom, as constituent Ab; ac) monoethylenically unsaturated carboxylic acids, salts, esters, amides or nitriles of monoethylenically unsaturated carboxylic acids, chorocarboxylic acids and/or glycidyl compounds such as glycidyl acid, glycidyl amide or glycidyl esters; and water. The invention also relates to a method for producing a water-soluble or water-dispersible compound, water-soluble or water-dispersible compounds that can be produced according to the inventive method, and the use of water-soluble or water-dispersible compounds according to the invention in compositions for treating hard surfaces, for rapid drying without marks, for simplifying the removal of dirt, for reducing or preventing the condensation of water, and/or for forming dried water marks on the hard surfaces.

A2

WO 2005/073357

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen enthaltend eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Verbindung als Komponente A, die erhältlich ist durch Umsetzung von aa) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen, als Komponente Aa, ab) gegebenenfalls mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, als Komponente Ab, und ac) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylestern; und Wasser; ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Verbindung, wasserlösliche oder wasserdispersierbare Verbindungen herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie die Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Verbindungen gemäß der vorliegenden Anmeldung in Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen zur schnellen und streifenfreien Auftrocknung, Erleichterung der Schmutzablösung, Verringerung oder Vermeidung der Kondensation von Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Polymer für die Behandlung von Oberflächen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen enthaltend eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindung und Wasser, ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindung, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindungen herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowie die Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen gemäß der vorliegenden Anmeldung in Zu-
10 sammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen zur schnellen und streifenfreien Aufrocknung, Erleichterung der Schmutzablösung, Verringerung oder Vermeidung der Kondensation von Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen.
- 15 Des Weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Polymere), die in Reinigeranwendungen die Dispergierung von Schmutz und insbesondere Kalkseifen ermöglichen.
- 20 Bei der Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von glatten Oberflächen wie Glas oder Keramik, ist es neben einer hohen Reinigungsleistung, einer einfachen und bequemen Anwendung sowie einem streifenfreien und schnellen Aufrocknen wünschenswert, dass der Ablauf von Wasser von den gereinigten Oberflächen als dünner Wasserfilm erfolgt, so dass die Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf diesen O-
25 berflächen vermieden wird. Des Weiteren ist eine erleichterte Schmutzablösung, z.B. von Kalkrückständen, wünschenswert. Die Benetzung mit Wasser auf den harten Oberflächen erfolgt beispielsweise im Badezimmer während und nach dem Duschen oder Baden, wobei auch die Bildung von eingetrockneten Wasserspuren beobachtet werden kann. Diese Wasserspuren treten insbesondere aufgrund der Wasserhärte in
30 Form von Kalkspuren und Kalkrändern auf. Im Badezimmer, wie auch in anderen Bereichen, z.B. in Bereichen mit Fußbodenbelägen, die harte Oberflächen bilden, ist des Weiteren ein schnelles und streifenfreies Aufrocknen, sowie eine erleichterte Schmutzablösung, wünschenswert. Auch bei der automatischen Reinigung oder Handreinigung von Geschirr sind viele der vorstehend genannten Eigenschaften erwünscht.
35 Des Weiteren ist die Bildung von eingetrockneten Wassertropfen ein Problem bei der Reinigung von Fensterglas, zum Beispiel wenn das gereinigte Fenster anschließend einem Regenschauer ausgesetzt wird.
- 40 Es ist daher wünschenswert, Zusammensetzungen zur Behandlung von harten Oberflächen bereitzustellen, die geeignet sind, harte Oberflächen für einen Zeitraum von

mehr als einem Befeuchtungscyclus mit einer oder mehreren der vorstehend genannten Eigenschaften auszustatten.

5 In Reinigungsmitteln ist die Verwendung von Seifen üblich. Seifen werden neben Flüssigwaschmitteln auch in Reinigungs- und Pflegemitteln zur Körperpflege verwendet. Auch hier können in Verbindung mit Wasserhärte unlösliche Kalkseifen gebildet werden, die sich auf harten Oberflächen niederschlagen und dort schwerlösliche Rückstände bilden können. Beispielsweise kann dies auf Duschverkleidungen und Waschbecken sowie Badewannen auftreten. Es ist daher des Weiteren wünschenswert, eine
10 erleichterte Ablösung von Kalkseifenschmutz zu ermöglichen.

Aus WO 96/04358 sind Glasreinigungsmittel bekannt, die ein störendes Ausmaß an Filmbildung und/oder Streifenbildung vermeiden und der Glasoberfläche so ein wünschenswertes Aussehen verleihen. Dieses wünschenswerte Aussehen wird über eine
15 längere Zeitspanne aufrechterhalten, was dadurch erreicht wird, dass die Glasreiniger ein Material enthalten, das dem Glas eine höhere Hydrophilie verleiht. Bei diesem Material handelt es sich bevorzugt um Polycarboxylate, zum Beispiel Poly(vinylpyrrolidon/acrylsäure), Polyacrylsäure oder sulfonierte Polystyrolpolymere.

20 DE-A 198 59 777 betrifft wässrige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, die Ligninsulfonat enthalten. Durch das Ligninsulfonat in den Reinigungsmitteln wird gleichzeitig ein so genannter Antiregeneffekt (Vermeidung von eingetrockneten Wasserspuren) und ein Antibeschlageneffekt (Vermeidung der Kondensation von Wasser auf den harten Oberflächen) erreicht.

25 Gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen ist es wünschenswert, die Eigenschaften der Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen, insbesondere für glatte Oberflächen wie Glas, Metall, Keramik oder Kunststoff, weiter zu verbessern, d. h. Zusammensetzungen bereitzustellen, die eine wünschenswerte Kombination der vorstehend erwähnten Eigenschaften aufweisen, wobei zumindest einige dieser Eigenschaften über einen Zeitraum von mehr als einem Befeuchtungscyclus erhalten bleiben.

30 Diese Aufgabe wird gelöst durch Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen gelöst, enthaltend

35 mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Verbindung, Komponente A, die erhältlich ist durch Umsetzung von

- aa) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen, als Komponente Aa,
 - 5 ab) gegebenenfalls mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, als Komponente Ab, und
 - 10 ac) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidyl-estern;
- 15 und
- 15 Wasser.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Zusammensetzungen, die die genannten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen enthalten, hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der schnellen und streifenfreien Aufrocknung, Vermeidung oder Verringerung der Kondensation von Wasser, der Bildung von eingetrockneten Wasserspuren insbesondere aufgrund der Wasserhärte in Form von Kalkspuren und Kalkrändern auf harten Oberflächen und der erleichterten Schmutzablösung, insbesondere Kalkablösung, aufweisen.

25 Durch die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Polymere) wird in Reinigeranwendungen die Dispergierung von Schmutz und insbesondere Kalkseifen ermöglicht. Durch die Dispergierung wird die Ausfällung von Kalkseife inhibiert und somit die Abscheidung auf den zu reinigenden Flächen verhindert. Darüber hinaus weist das Polymer Eigenschaften auf, die verhindern, dass sich Kalkseifenschmutz auf 30 mit dem Polymer behandelten Oberflächen anhaftet und unterstützen so den Effekt. Kalkseifenschmutz, der auf diese Oberflächen aufgetragen wird, wird deutlich leichter abgelöst.

35 Wird Kalkseife auf Oberflächen, die mit den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Polymeren) vorbehandelt wurden, ausgefällt, so lassen sich diese anschließend sehr viel besser reinigen als Oberflächen, die nicht vorbehandelt waren.

Unter harten Oberflächen sind alle bekannten harten Oberflächen zu verstehen. Es handelt sich insbesondere um glatte Oberflächen, zum Beispiel Oberflächen aus Glas, 40 Keramik, Metall, z.B. Edelstahl, Emaille, lackierte Oberflächen und Kunststoff.

Unter Behandlung ist sowohl eine Vor- oder Nachbehandlung der harten Oberflächen vor oder nach dem Reinigen zu verstehen als auch eine Behandlung während des Reinigens. Des Weiteren kann die Behandlung der harten Oberflächen unabhängig von einem Reinigungsvorgang erfolgen.

5

Polymere, die durch die Umsetzung der Komponenten Aa, gegebenenfalls Ab und Ac erhältlich sind, sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt.

Beispielsweise betrifft DE-A 42 44 194 wasserlösliche Kondensationsprodukte aus 10 Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Vernetzern. Bei diesen Kondensationsprodukten handelt es sich um Produkte, die erhältlich sind durch die Umsetzung von

- a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen,
- 15 b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylestern, und
- c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom 20 aufweisen.

Diese wasserlöslichen Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Der Einsatz 25 der wasserlöslichen Kondensprodukte in Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen ist in DE-A 42 44 194 nicht offenbart.

WO 97/42285 betrifft Soil-Release-Polymere für Baumwolle, die wasserlösliche oder 30 wasserdispergierbare modifizierte Polyaminverbindungen aufweisen. Gemäß der Beschreibung handelt es sich bei den modifizierten Polyaminen bevorzugt um Polyethylenimine und Polyethylenamine, die ein geringes Molekulargewicht aufweisen, im Allgemeinen unterhalb von 600 Dalton, und die über „Oxy“-Einheiten miteinander verknüpft sind. Der Einsatz der in WO 97/42285 offenbarten Polymere in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen ist in WO 97/42285 nicht offenbart.

35

WO 00/49126 betrifft Waschmittelzusammensetzungen, die mindestens eine modifizierte Polyaminverbindung und ein Tensid aufweisen. Die modifizierte Polyaminverbindung ist ein gepfropftes oder nicht gepfropftes, modifiziertes oder unmodifiziertes Polyamin, das vernetzt ist. Als Polyamin wird in einer Ausführungsform Polyethylenimin eingesetzt. Als Vernetzer können Amid-bildende Vernetzer sowie weitere Vernetzer 40 eingesetzt werden, zum Beispiel Epihalohydine oder Epihalohydine in Kombination

mit zum Beispiel Polyethylenglykol. Die Modifizierung der Polyaminverbindungen erfolgt durch Ppropfen, zum Beispiel mit Aziridin, oder durch so genanntes „Capping“ durch Umsetzung mit Monocarbonsäuren, die einen C₁-C₂₂-Alkylrest aufweisen, der linear oder verzweigt ist. Polyaminverbindungen, die mit ungesättigten Carbonsäuren 5 umgesetzt wurden, sind in WO 00/49126 nicht offenbart. Des Weiteren ist in WO 00/49126 der Einsatz der modifizierten Polyaminverbindungen in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen nicht offenbart.

- Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) können bereits allein, als einzige Komponente in wässriger Lösung, in der Zusammensetzung zur Behandlung harter Oberflächen eingesetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung enthält die Zusammensetzung neben den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) mindestens ein Tensid als Komponente B. Zusammensetzungen, 10 die neben der mindestens einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindung (Komponente A) mindestens ein Tensid (Komponente B) enthalten, eignen sich neben der Behandlung harter Oberflächen zur Erzielung der gewünschten vorstehend 15 genannten Eigenschaften gleichzeitig zur Reinigung dieser Oberflächen.
- 20 Neben der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindung (Komponente A) und dem mindestens einen Tensid (Komponente B) kann die Zusammensetzung weitere Komponenten enthalten, die üblicherweise in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen eingesetzt werden.
- 25 Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend
- a) mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindung gemäß der vorliegenden Anmeldung als Komponente A;
 - 30 b) mindestens ein Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden, als Komponente B;
 - c) gegebenenfalls mindestens ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, als Komponente C;
 - 35 d) gegebenenfalls Ammoniak und/oder mindestens ein Alkanolamin, als Komponente D;
 - e) gegebenenfalls mindestens eine anorganische Säure, Carbonsäure und/oder 40 Sulfonsäure, als Komponente E;

- f) gegebenenfalls mindestens einen Builder, als Komponente F;
- g) gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, als Komponente G; und
- 5 h) Wasser.

Die Komponente A ist in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten. Die Komponenten B bis F sind im Allgemeinen in 10 dem Fachmann bekannten Mengen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten.

Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung enthaltend

- 15 a) 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% der Komponente A;
- b) 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% der Komponente 20 B;
- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% der Komponente C;
- 25 d) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% der Komponente D;
- e) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% der Komponente 30 E;
- f) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% der Komponente F;
- 35 g) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% der Komponente G;
- h) und als restliche Menge Wasser;

wobei die Gesamtmenge der Komponenten A bis G und Wasser 100 Gew.-% ergibt.

40 Die vorstehend angegebenen Mengenangaben beziehen sich auf anwendungsfertige Zusammensetzungen. Unter anwendungsfertigen Zusammensetzungen sind wässrige

- Lösungen zu verstehen, die in einer für die Oberfläche typischen Art, z.B. durch Wischen, Besprühen oder Spülen oder ähnliche Methoden, wie sie üblicherweise zur Behandlung von Gegenständen mit harten Oberflächen Verwendung finden, auf die Oberfläche aufgebracht werden. Die vorliegende Erfindung betrifft jedoch auch Konzentrate,
- 5 d. h. Zusammensetzungen, enthaltend die vorstehend genannten Komponenten A bis G, jedoch kein Wasser oder weniger Wasser als vorstehend angegeben, was bedeutet, dass die Komponenten A bis G in höheren Konzentrationen vorliegen. Die Konzentrationen der Komponenten A bis G bei Anwesenheit von keinem oder weniger Wasser als vorstehend angegeben, sind für den Fachmann auf Basis der vorstehend genannten
- 10 Mengenangaben leicht zu ermitteln. Die vorliegende Anmeldung betrifft des Weiteren Zusammensetzungen enthaltend die Komponenten A bis G, die in Pulver-, Granulat-, Pasten- oder Gelform vorliegen. Entsprechende Hilf- und Zusatzstoffe sowie Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in den verschiedenen Formen sind dem Fachmann bekannt.
- 15 Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erzielten Effekte der schnellen und streifenfreien Auftrocknung, Vermeidung oder Verringerung der Kondensation von Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen und/oder erleichterten Schmutzablösung halten im Allgemeinen über einen längeren Zeitraum und mehr als einen Wiederbefeuchtungskreislauf an. Dadurch wird die Reinigung, zum Beispiel die Schmutzablösung, in Reinigungsgängen nach Behandlung mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erleichtert. Das wird dadurch erreicht, dass die Oberfläche der harten Oberflächen für einen längeren Zeitraum modifiziert (hydrophilisiert) wird. Dadurch wird ein verbessertes Ablaufverhalten
- 20 von Wasser erzielt und gleichzeitig eine geringere Schmutz- und Salzablagerung auf den harten Oberflächen.
- 25

Komponente A

- 30 Die Komponente A wird durch Umsetzung der Komponenten Aa, gegebenenfalls Ab und Ac erhalten. Die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindung kann somit in vernetzter oder unvernetzter Form vorliegen, wobei die Komponente Aa in jedem Fall mit der Komponente Ac modifiziert wurde.
- 35 Dabei können die Komponenten Aa, gegebenenfalls Ab und Ac in beliebigen Verhältnissen zueinander eingesetzt werden. In dem Fall, dass die Komponente Ab eingesetzt wird, werden die Komponenten Aa und Ab bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 100 zu 1 bis 1 zu 1000, besonders bevorzugt 20 zu 1 bis 1 zu 20 eingesetzt. Das molare Verhältnis zwischen den Komponenten Aa und Ac wird bevorzugt so gewählt, dass
- 40 das molare der Wasserstoffatome am Stickstoff in Aa zu der Komponente Ac 1 zu 0,2

bis 1 zu 0,95, bevorzugt 1 zu 0,3 bis 1 zu 0,9, besonders bevorzugt 1 zu 0,4 bis 1 zu 0,85 beträgt.

Komponente Aa

5

Als Komponente Aa können Polyalkylenpolyamine eingesetzt werden. Unter Polyalkylenpolyaminen sollen gemäß der vorliegenden Anmeldung Verbindungen verstanden werden, die mindestens 3 Stickstoffatome enthalten, zum Beispiel Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin, Diaminopropylennethylendiamin, Trisaminopropylamin und Polyethylenimine. Die Polyethylenimine haben bevorzugt eine mittlere Molmasse (M_w) von mindestens 300. Bevorzugt beträgt die mittlere Molmasse der Polyethylenimine von 800 bis 2000000, besonders bevorzugt 20000 bis 1000000, ganz besonders bevorzugt 20000 bis 750000, ermittelt mittels Lichtstreuung.

10

Die Polyalkylenpolyamine können partiell amidiert sein. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Reaktion von Polyalkylenpolyaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden hergestellt. Die Polyalkylenpolyamine werden gemäß der vorliegenden Anmeldung für die nachfolgenden Reaktionen vorzugsweise zu 1 bis 30, besonderes bevorzugt bis zu 20 % amidiert. Es ist erforderlich, dass die amidierten Polyalkylenpolyamine noch freie NH-Gruppen aufweisen, damit sie mit den Verbindungen Ab und Ac umgesetzt werden können. Geeignete Carbonsäuren für die Amidierung der Polyalkylenpolyamine sind C₁-C₂₈-Carbonsäuren, zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Behensäure. Es ist ebenfalls möglich, dass die Amidierung durch Umsetzung der Polyalkylenpolyamine mit Alkyldiketen vorgenommen wird.

Die Polyalkylenamine können des Weiteren teilweise in quaternierter Form als Komponente Aa eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind zum Beispiel Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Epichlorhydrin, Hexylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und Benzylchlorid. Falls quaternierte Polyalkylenpolyamine als Komponente Aa eingesetzt werden, beträgt der Grad der Quaternierung bevorzugt 1 bis 30, besonders bevorzugt bis zu 20 %.

35

Des Weiteren sind Polyamidoamine als Komponente Aa geeignet. Die Polyamidoamine sind zum Beispiel durch Umsetzung von C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten, erhältlich. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Carbonsäuren einsetzen, zum Beispiel Mischungen aus Adipin-

säure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure. Bevorzugt wird Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt. Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, wurden bereits vorstehend genannt, zum Beispiel sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und bis-Aminopropyl-ethylenediamin geeignet. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Herstellung der Polyamidoamine erfolgt vorzugsweise in Substanz, kann jedoch auch gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen erfolgt bei höheren Temperaturen, zum Beispiel im Bereich von 120 bis 220 °C. Das während der Reaktion gebildete Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man im Allgemeinen 0,8 bis 1,4 mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen auf und sind in Wasser löslich.

Des Weiteren können als Komponente Aa mit Ethylenimin gepropfte Polyamidoamine eingesetzt werden. Produkte dieser Art sind dadurch herstellbar, dass man Ethylenimin in Gegenwart von Brönstedt-Säuren oder Lewis-Säuren, zum Beispiel Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bortrifluoridetherat, auf die oben beschriebenen Polyamidoamine einwirken lässt. Unter den genannten Bedingungen wird Ethylenimin auf das Polyamidoamin aufgepropft. Zum Beispiel kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 10 Ethylenimineinheiten aufpropfen, d. h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Des Weiteren können als Komponente Aa Polyetheramine eingesetzt werden. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise aus DE-A 29 16 356 bekannt. Die Polyetheramine können durch Kondensation von Di- und Polyaminen mit Chlorhydrinethern bei erhöhten Temperaturen erhalten werden. Die Polyamine können bis zu 10 Stickstoffatome enthalten. Die Chlorhydrinether werden zum Beispiel durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, den Alkoxylierungsprodukten dieser Alkohole mit bis zu 60 Alkylenoxideinheiten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, Erythrit oder Penthaerythrit mit Epichlorhydrin hergestellt werden. Pro Mol eines der genannten Alkohole setzt man mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin ein. Die Umsetzung der Di- und Polyamine mit den Chlorhydrinethern wird üblicherweise bei Temperaturen von 1 bis 200 °C, bevorzugt 110°C bis 200°C, durchgeführt. Des Weiteren können Polyetherpolyamine durch Kondensieren von Diethanolamin oder Triethanolamin nach bekannten Verfahren, wie sie zum Beispiel in US 4,404,362, US 4,459,220 und US 2,407,895 offenbart sind, hergestellt werden.

- Bevorzugt werden als Komponente Aa Polyalkylenpolyamine eingesetzt, die gegebenenfalls bis maximal 20 % amidiert sind. Besonders bevorzugt werden Polyalkylenpolyamine, insbesondere Polyethylenimine eingesetzt, die ganz besonders bevorzugt eine mittlere Molmasse von 800 bis 2000000, besonders bevorzugt 20000 bis 5 1000000, ganz besonders bevorzugt 20000 bis 750000 aufweisen.

Komponente Ab

- 10 Als Komponente Ab sind mindestens bifunktionelle Vernetzer geeignet, die als funktionelle Gruppen eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen.

Geeignete Vernetzer sind zum Beispiel Epihalogenhydrate, bevorzugt Epichlorhydrin, 15 sowie α,ω -bis-(Chlorhydrin)polyalkylenglykolether und die daraus durch Behandlung mit Basen erhältlichen α,ω -bis(Epoxide) von Polyalkylenglykolethern. Die Chlorhydrinether werden zum Beispiel dadurch hergestellt, dass man Polyalkylenglykole im Molverhältnis 1 zu mindestens 2 bis 5 mit Epichlorhydrin umsetzt. Geeignete Polyalkylenglykole sind zum Beispiel Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polybutylenglykole sowie Blockcopolymerisate von C_2 - bis C_4 -Alkylenoxiden. Die mittleren Molmasse (M_w) der Polyalkylenglykole betragen im Allgemeinen bei 100 bis 6000, bevorzugt 20 300 bis 2000 g/mol. α,ω -bis(Chlorhydrin)Polyalkylenglykolether werden zum Beispiel in US 4,144,123 beschrieben. Wie darin ebenfalls offenbart ist, entstehen aus den Dichlorhydrinethern durch Behandlung mit Basen die entsprechenden Bisglycidylether 25 der Polyalkylenglykole.

Des Weiteren sind als Vernetzer α,ω -Dichlorpolyalkylenglykole geeignet, wie sie zum Beispiel in EP-A 0 025 515 offenbart sind. Diese α,ω -Dichlorpolyalkylenglykole sind dadurch erhältlich, dass man zwei- bis vierwertige Alkohole, bevorzugt alkoxylierte 30 zwei- bis vierwertige Alkohole entweder mit Thionylchlorid unter HCl-Abspaltung und nachfolgender katalytischer Zersetzung der chlorsulfonierten Verbindungen unter Schwefeldioxidabspaltung umsetzt, oder mit Phosgen unter HCl-Abspaltung in die entsprechenden Bischlorkohlensäureester überführt und daraus anschließend durch katalytische Zersetzung unter Kohlendioxidabspaltung α,ω -Dichlorether erhält.

35 Bei den zwei bis vierwertigen Alkoholen handelt es sich bevorzugt um ethoxylierte und/oder propoxylerte Glykole, die mit 1 bis 100, insbesondere 4 bis 40 mol Ethylenoxid pro Mol Glykol umgesetzt werden.

40 Weitere geeignete Vernetzer sind α,ω - oder vicinale Dichloralkane, zum Beispiel 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-

Dichlorhexan. Weitere geeignete Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen. Beispielsweise verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxylierte oder propoxylierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15

5 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxylierte und/oder propoxylierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus DE-A 29 16 356 bekannt. Des Weiteren sind Vernetzer geeignet, die blockierte Isocyanatgruppen enthalten, zum Beispiel Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Diese Vernetzer sind zum Beispiel aus DE-A 40 28 285 bekannt. Des Weiteren sind Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, zum Beispiel 1,6-bis-N-Aziridinohexan geeignet. Gemäß der vorliegenden Anmeldung können die Vernetzer einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern eingesetzt werden.

10 15 Besonders bevorzugt werden als Komponente Ab Epihalohydrene, bevorzugt Epichlorhydrin, α,ω -bis-(Chlorhydrin)Polyalkylenglykolether, α,ω -bis(Epoxide) der Polyalkylenglykolether und/oder Bisglycidylether der Polyalkylenglykole eingesetzt.

Komponente Ac

20 25 Als Komponente Ac sind monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren geeignet, die bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkenylrest aufweisen. Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Ethaconsäure, Methylenmalonsäure, Zitraconsäure, Ölsäure und Linolensäure. Bevorzugt sind die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure.

30 35 Weiterhin sind die Salze der vorstehend genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren als Komponente Ac geeignet. Geeignete Salze sind im Allgemeinen die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze der vorstehend genannten Säuren. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von Aminen oder Aminderivaten wie Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin ableiten. Als Erdalkalimetallsalze kommen im Allgemeinen Magnesium und Calciumsalze der vorstehend genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in Betracht.

40 Geeignete Ester der vorstehend genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren leiten sich von einwertigen C₁-C₂₀-Alkoholen oder zweiwertigen C₂-C₆-Alkoholen ab. Geeignete Ester sind zum Beispiel Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-Propylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-n-butylester,

Acrylsäureisobutylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Palmithylacrylat, Laurylacrylat, Diarylacrylat, Laurylmethacrylat, Palmithylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Isopropylmaleinat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-

5 Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat und Hydroxyhexylacrylat und -methacrylat.

10 Geeignete Amide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind zum Beispiel Acrylamid, Methacrylamid und Ölsäureamid. Geeignete Nitrile der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind bevorzugt Acrylnitril und Methacrylnitril. Des Weiteren sind unter geeigneten Amiden die Umsetzungsprodukte der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere von (Meth)acrylsäure, mit Amidoalkansulfonsäuren zu verstehen. Besonders geeignete Amide, die durch Umsetzung von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere von (Meth)acrylsäure, mit Amidoalkansulfonsäuren erhältlich sind, sind Verbindungen der Formeln I oder II

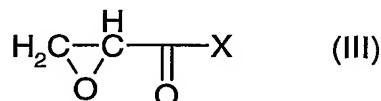


worin X entweder nicht vorhanden ist oder eine Spacergruppe der Formeln $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_{2-\text{n}}(\text{CH}_3)_\text{n}(\text{CH}_2)_\text{m}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)-$, oder $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ bedeutet, worin n 0 bis 2 bedeutet und m 0 bis 3 bedeutet. Besonders bevorzugt sind

25 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ in Formel I), 2-Acrylamido-1-propansulfonsäure (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ in Formel I), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ in Formel I), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (X = $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ in Formel II) und Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel I).

30 Des Weiteren sind als Komponente Ac Chlorcarbonsäuren geeignet. Geeignete Chlorcarbonsäuren sind zum Beispiel Chloressigsäure, 2-Chlorpropionsäure, 2-Chlorbuttersäure, Dichloressigsäure und 2,2'-Dichlorpropionsäure.

35 Weiterhin sind als Komponente Ac Glycidylverbindungen geeignet, die die folgende Formel aufweisen:



worin bedeuten:

X NH₂, OMe, OR
Me H, Na, K, Ammonium und
R C₁-C₄-Alkyl oder C₂-C₄-Hydroxyalkyl.

- 5 Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind Glycidylsäure, ihre Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium- oder Calciumsalze, Glycidylsäureamid und Glycidylsäureester wie Glycidylsäuremethylester, Glycidylsäureethylester, Glycidylsäure-n-propylester, Glycidylsäure-n-butylester, Glycidylsäureisobutylester, Glycidylsäure-2-ethylhexylester, Glycidylsäure-2-hydroxypropylester und Glycidylsäure-4-hydroxybutylester. Besonders bevorzugt sind Glycidylsäure, ihre Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze oder Glycidylsäureamid.
- 10

Bevorzugt wird als Komponente Ac eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure eingesetzt, besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, ganz 15 besonders bevorzugt Acrylsäure.

Die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) können nach Verfahren gemäß dem Stand der Technik hergestellt werden. Geeignete Herstellungsverfahren sind zum Beispiel in DE-A 42 44 194 offenbart, worin die Komponente Aa zunächst mit der Komponente Ac zur Reaktion gebracht wird und erst danach die Komponente Ab zugesetzt wird. Des Weiteren ist es gemäß DE-A 42 44 194 möglich, die Komponenten Ac und Ab gleichzeitig mit der Komponente Aa umzusetzen.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) enthaltend die Komponenten Aa, Ab und Ac durch ein Verfahren hergestellt, umfassend die Schritte:

- 30 i) Vernetzung von Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin ge-
pfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten
Verbindungen als Komponente Aa,
mit
mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom
35 aufweisen als Komponente Ab;
und
ii) Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Produktes mit monoethylenisch ungesätti-
40 tigen Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch

ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylestern als Komponente C.

Diese erfindungsgemäße Umsetzung unterscheidet sich von den in DE-A 42 44 194 5 offenbarten Umsetzungen dadurch, dass die Reihenfolge der Umsetzung geändert wurde, dass zunächst eine Vernetzung der Verbindungen der Komponente Aa mit Vernetzern der Komponente Ab vorgenommen wird und erst im Anschluss daran eine Umsetzung des erhaltenen Produktes mit Verbindungen der Komponente Ac erfolgt

10 *Schritt i)*

Die Vernetzung der Verbindungen der Komponente Aa mit Vernetzern der Komponente Ac erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Im Allgemeinen erfolgt die Vernetzung bei einer Temperatur von 10 bis 200 °C, bevorzugt 30 bis 100 °C. Die Umsetzung wird üblicherweise bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionszeiten sind abhängig von den eingesetzten Komponenten Aa und Ab. Im Allgemeinen beträgt die Reaktionsdauer 0,5 bis 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 10 Stunden. Der Vernetzer (Komponente Ab) wird im Allgemeinen in wässriger Lösung zugegeben, so dass die Umsetzung üblicherweise in wässriger Lösung erfolgt. Das erhaltene Produkt kann isoliert 20 werden oder direkt - ohne Isolierungsschritt - in Schritt ii) umgesetzt werden, was bevorzugt ist.

Schritt ii)

25 In Schritt ii) erfolgt die Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Produktes mit denjenigen Verbindungen der Gruppe Ac, die eine monoethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, nach Art einer Michael-Addition, während Chlorcarbonsäuren und Glycidylverbindungen der Formel I über die Chlorgruppe oder die Epoxidgruppe mit den primären oder sekundären Aminogruppen des vernetzten in Schritt i) erhaltenen Produktes 30 reagieren. Die Umsetzung erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 200 °C, bevorzugt 30 bis 100 °C. Üblicherweise wird die Umsetzung bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionsdauer ist abhängig von den eingesetzten Komponenten. Im Allgemeinen beträgt die Reaktionsdauer 0,5 bis 100 Stunden, bevorzugt 1 bis 50 Stunden.

35 Üblicherweise wird die Umsetzung in wässriger Lösung durchgeführt, wobei das in Schritt i) erhaltene Produkt bereits in wässriger Lösung vorliegt.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten Aa, Ab und Ac wurden bereits vorstehend definiert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind wasserlösliche oder wasserdispersierbare Verbindungen herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der vorliegenden Anmeldung umfassend die Schritte i) und ii).

- 5 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben der Komponente A und Wasser weitere Komponenten B bis G enthalten.

Komponente B

- 10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% mindestens eines Tensids, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden, als Komponente B.

- 15 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₃-Alkoholsulfate, C₁₄-C₁₈-Alkoholsulfate wie Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat oder Talgfettalkoholsulfat.

- 20 Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) beziehungsweise deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C₈₋₂₂, bevorzugt C₁₀₋₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man bevorzugt Ethylenoxid, wobei man pro Mol Fettalkohol 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 30 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈₋₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C₈₋₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C₈-C₂₄-, bevorzugt C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie die Na- und K-Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

- 35 Weitere geeignete anionische Tenside sind C₈-C₂₀-linear Alkylbenzolsulfonate (LAS), bevorzugt lineare C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

- 40 Weiterhin eignen sich als anionische Tenside C₈-C₂₄-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfona-

te, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglycolethersulfate, Paraffinsulfonate mit 20 bis 50 C-Atomen(basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylsethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylskrcosinate, sulfatierte Alkylpolyglycoside, Alkylpolyglycolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

Geeignete anionische Tenside sind weiterhin Alkylphosphate.

10

Die anionische Tenside werden der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bevorzugt in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Salze sind Alkalimetallsalze wie Natrium-, Kalium-, Lithiumsalze und Ammoniumsalze wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

15

Die anionischen Tenside können einzeln oder in Kombination unterschiedlicher anionischer Tenside sowie im Gemisch mit den weiteren genannten Tensiden eingesetzt werden. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, z.B. nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen, z.B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylethersulfate, Alkylsulfate und Alkylphosphate.

25

Als nichtionische Tenside sind z.B. alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate geeignet. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockcopolymerisate von Ethylenoxid, Butylenoxid und/oder Propylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, bevorzugt 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugt setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

35

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenoletoxylate mit C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkykette. Diese Verbindungen enthalten

meist 1 bis 20, bevorzugt 1,1 bis 5 Glucosideinheiten. Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide.

Als nichtionische Tenside eignen sich des Weiteren Alkylaminalkoxylate oder Alkylaminethoxylate.

5 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit 3 bis 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierte C₁₀-C₁₆-Alkohole, besonders bevorzugt ethoxylierte Fettalkohole. Bevorzugt sind des Weiteren Alkylpolyglucoside, Alkylaminalkoxylate und Aminethoxylate.

10 Es können einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher nichtionischer Tenside oder eine Mischung mit weiteren genannten Tensiden eingesetzt werden. Bevorzugt setzt man alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole allein ein.

15 Typische Beispiele für apotere Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate oder amphotere Imidazoliumverbindungen. Bevorzugte Beispiele sind Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat und Cocoamphoacetat.

20 Geeignete kationische Tenside sind substituierte oder unsubstituierte, geradkettige oder verzweigte quartäre Ammoniumsalze, z.B. C₈₋₆-Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxydimethylammoniumhalogenide oder Imidazoliumsalze mit langkettigem Alkylrest.

25 Ganz besonders bevorzugt werden als Komponente B anionische Tenside, nichtionische Tenside oder Kombinationen aus anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente B ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten, Alkylethersulfaten, Fettalkoholalkoxylaten und Gemischen davon.

30 *Komponente C*

35 Das wasserlösliche organische Lösungsmittel (Komponente C) wird im Allgemeinen in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt.

40 Geeignete wasserlösliche organische Lösungsmittel sind C₁-C₆-Alkohole und/oder Etheralkohole, wobei Gemische verschiedener Alkohole und/oder Etheralkohole bevorzugt sind.

- Geeignete Alkohole sind Glycerin, Propylenglycol, Ethylenglycol, Ethanol, Isopropanol und n-Propanol. Geeignete Etheralkohole sind Etheralkohole mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, zum Beispiel Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und
- 5 Propylenglykolmonoethylether. Besonders bevorzugt sind Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente C ausgewählt aus Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonobutylethern, Propylenglykolmonobutylethern und Gemischen aus zwei oder mehr der genannten wasserlöslichen organischen Lösungsmittel.
- 10 Werden Alkohol und Etheralkohol im Gemisch eingesetzt, so beträgt das Gewichtsverhältnis von Alkohol und Etheralkohol bevorzugt 1 zu 2 bis 4 zu 1. In Gemischen zweier verschiedener Etheralkohole, bevorzugt Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether, beträgt das Gewichtsverhältnis bevorzugt 1 zu 6 bis 6 zu 1, besonders bevorzugt 1 zu 5 bis 5 zu 1, ganz besonders bevorzugt 4 zu 1, wobei insbesondere bevorzugt der Anteil des Etheralkohols mit weniger Kohlenstoffatomen der höhere von beiden ist.
- 20 *Komponenten D und E*
- Ammoniak und/oder mindestens ein Alkanolamin (Komponente D) bzw. mindestens eine anorganische Säure, Carbonsäure und/oder Sulfonsäure (Komponente E) werden jeweils zu einem Anteil von im Allgemeinen 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis
- 25 0,5 Gew.-% eingesetzt.
- Als Komponente D werden bevorzugt Ammoniak und/oder Alkanolamine eingesetzt, die 1 bis 9 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Bevorzugt werden als Alkanolamine Ethanolamine, besonders bevorzugt Monoethanolamin, eingesetzt.
- 30 Neben dem Ammoniak und/oder dem mindestens einen Alkanolamin kann die erfundungsgemäße Zusammensetzung zusätzlich mindestens eine anorganische Säure, Carbonsäure oder Sulfonsäure enthalten, wobei das molare Verhältnis von Ammoniak und/oder Alkanolamin zu Carbonsäure bevorzugt 1 zu 0,9 bis 1 zu 0,1 beträgt. Geeignete Carbonsäuren sind Carbonsäuren, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure, bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure, ganz besonders bevorzugt Essigsäure. Beispiele geeigneter
- 35 Sulfonsäuren sind Amidosulfonsäure und Methansulfonsäure, bevorzugt Amidosulfonsäure. Beispiele geeigneter anorganischer Säuren sind HCl und H₃PO₄.
- 40

Komponente F

Der mindestens eine Builder wird zu einem Anteil von im Allgemeinen 0 bis 10 Gew.-% 5, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

Zu den Buildern zählen anorganische Builder und organische (Co)builder.

Als anorganische Builder eignen sich alle üblichen anorganischen Builder wie Alumosilicate, Silikate, Carbonate, Phosphate und Phosphonate. 10

Geeignete anorganische Builder sind dem Fachmann bekannt und z.B. in DE-A 101 60 993 offenbart.

15 Als (Co)builder sind z.B. niedermolekulare Polycarboxylate eingesetzt werden. Des Weiteren sind Salze von Phosphonsäuren und oligomere oder polymere Polycarboxylate geeignet. Weiterhin sind Co- und Terpolymere ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäuren mit monoethylenisch ungesättigten Monomeren geeignet, die zusätzlich modifiziert sein können, sowie Polyglyoxylsäuren, Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamido-20 carbonsäuren, Polyasparaginsäure oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄-C₂₅-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C₄-C₂₅-Mono- oder -Diaminen, Kondensationsprodukte der Citronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen mit Molmassen von im Allgemeinen bis zu 10000, bevorzugt bis zu 5000, geeignet.

25

Geeignete organische (Co)builder sind z.B. in DE-A 101 60 993 genannt.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen neben den Komponenten A bis F weitere Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente G enthalten.

30

Komponente G

Die weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe können in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorliegen.

35

Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe umfassen alle üblicherweise in Behandlungs- und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe, bevorzugt Farbstoffe, Parfumöle, pH-Regulatoren, zum Beispiel Zitronensäure, Alkanolamine oder NaOH, Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme, Soil-Release Polymere, Schaumverstärker, Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, Biozide, Anlauf – und/oder Korrosionsschutzmittel, Suspensionsmittel, Füll-

mittel, anorganische Stellmittel, Desinfektionsmittel, hydrotrope Verbindungen, Antioxidantien, Lösungsvermittler, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Solubilisatoren, Weichmacher und Antistatikstoffe.

- 5 Geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind z.B. in DE-A 101 60 993 genannt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden im Allgemeinen durch Mischung der Komponenten A bis G, soweit sie in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorhanden sind, sowie Wasser hergestellt.

10

Die Zusammensetzungen können beispielsweise als Vor- oder Nachbehandlungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas und Keramik oder Reinigungsmittel wie Glasreiniger, Fußbodenreiniger, Allzweckreiniger, Badreiniger, Klarspüler, Geschirrspülmittel zur Hand- oder Maschinenreinigung von Geschirr, Maschinenreiniger, Metallentfetter, Hochdruckreiniger, alkalischer Reiniger, saurer Reiniger, Spitzenentfetter, Molke-reireiniger usw. eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Zusammensetzungen als Vor- oder Nachbehandlungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas und Keramik oder Reinigungsmittel wie Glasreiniger, Fußbodenreiniger, Allzweckreiniger und Badreiniger eingesetzt.

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Behandlung harter Oberflächen, wobei die harten Oberflächen mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kontakt gebracht werden.

25

Geeignete Zusammensetzungen und harte Oberflächen wurden bereits vorstehend genannt. Das „in Kontakt Bringen“ erfolgt im Allgemeinen durch Spülen, Besprühen oder Wischen oder andere dem Fachmann bekannte Verfahren. Das „in Kontakt Bringen“ kann als Vor- oder Nachbehandlung vor oder nach einer Reinigung, während der Reinigung oder unabhängig von einer Reinigung erfolgen.

30

Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) gemäß der vorliegenden Anmeldung zur Behandlung harter Oberflächen zur schnellen und streifenfreien Auftrocknung, Erleichterung der Schmutzablösung, Verringerung oder Vermeidung der Kondensation von

35

Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen. Bevorzugte wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindungen und Oberflächen sind bereits vorstehend genannt. Die Verbindungen können z.B. in Vor- oder Nachbehandlungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere Glas und Keramik, oder Reinigungsmitteln wie Glasreinigern, Fußbodenreinigern, Allzweckreinigern, Badreinigern, Klarspülern, Geschirrspülmitteln zur Hand- oder Maschinenreinigung von Geschirr, Maschinenreinigern, Metallentfetttern, Hochdruckreinigern, alkalischen Reini-

40

gern, sauren Reinigern, Spaltenentfetttern, Molkereireinigern usw. eingesetzt werden. Bevorzugt werden die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen in Vor- oder Nachbehandlungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere Glas und Keramik oder Reinigungsmitteln wie Glasreinigern, Fußbodenreinigern, Allzweckreinigern 5 und Badreinigern eingesetzt.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) gemäß der vorliegenden Anmeldung in Reinigeranwendungen zur Dispergierung von Schmutz und 10 Kalkseifen. Bevorzugte wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindungen und Oberflächen sind bereits vorstehend genannt. Durch die Dispergierung wird die Ausfällung von Kalkseife inhibiert und somit die Abscheidung auf den zu reinigenden Flächen verhindert. Darüber hinaus weisen die wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) Eigenschaften auf, die verhindern, 15 dass sich Kalkseifenschmutz auf mit den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) behandelten Oberflächen anhaftet und unterstützen so den Effekt. Kalkseifenschmutz, der auf diese Oberflächen aufgetragen wird, wird deutlich leichter abgelöst.
- 20 Wird Kalkseife auf Oberflächen, die mit den wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen (Komponente A) vorbehandelt wurden, ausgefällt, so lassen sich diese anschließend sehr viel besser reinigen als Oberflächen, die nicht vorbehandelt waren.
- 25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der erfundungsgemäß Zusammensetzungen zur Behandlung harter Oberflächen zur schnellen und streifenfreien Aufrocknung, Erleichterung der Schmutzablösung, Verringerung oder Vermeidung der Kondensation von Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen. Bevorzugte Zusammensetzungen und Oberflächen sind bereits vorstehend genannt. Bevorzugt werden die Zusammensetzungen in Vor- oder Nachbehandlungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere Glas 30 und Keramik oder Reinigungsmitteln wie Glasreinigern, Fußbodenreinigern, Allzweckreinigern und Badreinigern eingesetzt.
- 35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der erfundungsgemäß Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Anmeldung in Reinigeranwendungen zur Dispergierung von Schmutz und insbesondere Kalkseifen. Bevorzugte Zusammensetzungen und Oberflächen sind bereits vorstehend genannt.

Beispiele**5 Herstellungsbeispiele:****Herstellungsbeispiel 1:****10 Polymer 1 - Vernetzung von Polyethylenimin und anschließende Michael-Addition mit Acrylsäure**

In einem Vierhalskolben mit Metallrührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoffatmosphäre 196 g Polyethylenamin (wasserfrei, $M_w = 25.000$ g/mol, Lupasol ® WF) gegeben und mit 588 g VE-Wasser auf 25% verdünnt. Es wird unter Rühren auf 70°C 15 aufgeheizt, und bei dieser Temperatur werden 40 ml einer 22 %-igen wässrigen Lösung eines Vernetzers zügig zugegeben. Der Vernetzer ist ein Umsetzungsprodukt eines Polyethylenglykols mit mittlerer Molmasse 1500 mit Epichlorhydrin. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung für 5 Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend wird auf 20 80°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur innerhalb von 3 Stunden 263,2 g Acrylsäure zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei 80°C für 1 weitere Stunde weitergerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine viskose, gelb-orange Lösung des Produktes mit einem Feststoffgehalt von 42% (2h, Vakuum/120°C) und einem K-Wert (1% in Wasser) von 17.

25 Herstellungsbeispiel 2:**Polymer 2 – Umsetzung von Polyethylenimin in einer Michael-Addition mit Acrylsäure**

30 In einem Vierhalskolben mit Metallrührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoffatmosphäre 350 g Polyethylenamin (56 %ig, $M_w = 25.000$ g/mol, Lupasol ® HF) gegeben und mit 456 g VE-Wasser auf 24% verdünnt. Es wird unter 80°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur innerhalb von 3 Stunden 259,4 g Acrylsäure zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei 80°C für weitere 6 Stunden weitergerührt. Nach 35 dem Abkühlen erhält man eine viskose, gelb-orange Lösung des Produktes mit einem Feststoffgehalt von 43,2% (2h, Vakuum/120°C) und einem K-Wert (1% in Wasser) von 14,9.

Herstellungsbeispiel 3:**Polymer 3 - Vernetzung von Polyethylenimin und anschließende Michael-****5 Addition mit Acrylsäure**

In einem Vierhalskolben mit Metallrührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoffatmosphäre 350 g Polyethylenamin (56 % ig, Mw= 25.000 g/mol, Lupasol ® HF) gegeben und mit 456 g VE-Wasser verdünnt. Es wird unter Rühren auf 70°C aufgeheizt und 10 bei dieser Temperatur werden 18 ml einer 50 %-igen wässrigen Lösung eines Vernetzers zügig zugegeben. Der Vernetzer ist ein Umsetzungsprodukt eines Polyethylenglykols mit mittlerer Molmasse 660 mit Epichlorhydrin. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung für 5 Stunden bei 70°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 15 80°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur innerhalb von 3 Stunden mit 259,4 g Acrylsäure tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei 95°C für eine weitere Stunde gerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine viskose, gelb-orange Lösung des Produktes mit einem Feststoffgehalt von 44,1 % (2h, Vakuum/120°C) und einem K-Wert (1% in Wasser) von 23,1.

20 Herstellungsbeispiel 4:**Polymer 4 - Vernetzung von Polyethylenimin und anschließende Michael-****Addition mit AMPS**

25 In einem Vierhalskolben mit Metallrührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoffatmosphäre 350 g Polyethylenamin (56%ig, Mw= 25.000 g/mol, Lupasol ® HF) gegeben und mit 434 g VE-Wasser verdünnt. Es wird unter Rühren auf 55°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur werden 40 ml einer 22 %-igen wässrigen Lösung eines Vernetzers zügig zugegeben. Der Vernetzer ist ein Umsetzungsprodukt eines Polyethylenglykols mit mittlerer Molmasse 1500 mit Epichlorhydrin. Nach beendeter Zugabe wird die 30 Mischung für 1 Stunde bei 70°C gerührt.

203 g des Ansatzes werden anschließend mit 0,19 g Hydrochinon versetzt, auf 80°C aufgeheizt, und bei dieser Temperatur werden innerhalb von 3 Stunden 186,5 g AMPS 35 in 560 g Wasser zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei 80°C für weitere 48 Stunden weitergerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine viskose, gelb-orange Lösung des Produktes mit einem Feststoffgehalt von 25,5% (2h, Vakuum/120°C) und einem K-Wert (1% in Wasser) von 22,9.

Herstellungsbeispiel 5:**Polymer 5 - Michael-Addition von anvernetztem Polyethylenimin mit Vinylsulfonsäure**

5

406 g des nur anvernetzten Ansatzes aus Polymerbeispiel 4 werden auf 80°C aufgeheizt, und bei dieser Temperatur werden innerhalb von 3 Stunden 936,7 g Vinylsulfonsäure Na-Salz (25%ig in Wasser, Tamol® VS) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung bei 80°C für weitere 48 Stunden weitergeführt. Nach dem Abkühlen erhält 10 man eine viskose, gelb-orange Lösung des Produktes mit einem Feststoffgehalt von 34,7% (2h, Vakuum/120°C) und einem K-Wert (1% in Wasser) von 22, 3.

10

Der K-Wert nach Fikentscher stellt ein Maß für das Molekulargewicht des Polymers dar 15 und wird gemäß H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13, 38 bis 64 und 71 bis 74 (1932) als 1 gew.-%ige Lösung in Wasser bestimmt.

20

Anwendungsbeispiele:

20

Anwendungsbeispiele A

Aus den Polymeren 1 bis 5 werden jeweils 0,5 % ige Lösungen in Wasser hergestellt. Im Vergleich werden ein handelsüblicher Badreiniger (biff ®) und derselbe Badreiniger 25 unter Zusatz von 0,5 % des Polymers aus Herstellungsbeispiel 1 eingesetzt.

30

Für die Versuche werden Novoker Keramikfliesen verwendet. Zunächst werden die Kontaktwinkel der Fliesen gemessen. Von den Polymerlösungen werden jeweils 0,3 g auf je eine Fliese gegeben und mit einem Tuch über 30 Sekunden gleichmäßig kreisend auf der Oberfläche verwischt. Anschließend lässt man die Fliesen liegend trocknen.

35

Die Fliesen werden dann senkrecht aufgestellt und in zehn Sprühstößen mit etwa 10,5 g Trinkwasser (Härte 10,4° dH) besprüht. Das Aussehen des Wasserfilmes wird beurteilt (siehe Tabelle 1). Dann lässt man die Kacheln über 15 Minuten stehend im Abzug trocknen. Dabei wird die zur vollständigen Trocknung notwenige Zeit kontrolliert (siehe Tabelle 2). Das Aussehen der Kacheln nach der Trocknung wird ebenfalls beurteilt (Tabelle 3). Abschließend wird der Kontaktwinkel erneut bestimmt (Tabelle 4). Der gesamte Vorgang (Sprühen/Trocknen) wird 5 mal wiederholt). Zum Vergleich wird eine 40 unbehandelte Kachel ebenfalls besprüht, begutachtet und gemessen.

Tabelle 1 Aussehen des Wasserfilms

Polymer	nach 1. Zyklus	nach 2. Zyklus	nach 3. Zyklus	nach 5. Zyklus
ohne	läuft streifig ab, Tropfen	Läuft streifig ab, Tropfen	läuft streifig ab, Tropfen	läuft streifig ab, Tropfen
1	flächiger Film	flächiger Film	1/2 oben flächig, unten streifig	1/3 oben flächig, unten streifig
2	flächiger Film	flächiger Film	1/2 oben flächig, unten streifig	1/3 oben flächig, unten streifig
3	flächiger Film	flächiger Film	flächiger Film, reißt mittig auf	läuft streifig ab, Tropfen
4	flächiger Film, reißt oben auf	oben streifig, unten flächig	oben streifig, unten flächig	
5	flächiger Film	flächiger Film, reißt mittig auf	läuft streifig ab, Tropfen	
Badreiniger	flächiger Film	flächiger Film	Obere Hälfte flächig, unten streifig, Tropfen	Obere Hälfte flächig, unten streifig, Tropfen
Badreiniger + Polymer 1	flächiger Film	flächiger Film	flächiger Film	Obere Hälfte flächig, unten streifig, Tropfen

5

Tabelle 2 Trocknungszeit (min)

EVD	nach 1. Zyklus	nach 2. Zyklus	nach 3. Zyklus	nach 5. Zyklus
Ohne	10 – 15	10 - 15	> 15	> 15
1	< 5	5 - 10	10 - 15	> 15
2	5 – 10	5 - 10	> 15	> 15
3	5 - 10	5 - 10	5 - 10	10 - 15
4	5 - 10	5 - 10	5 - 10	> 15
5	5 - 10	10 - 15	10 - 15	> 15
Badreiniger	5 - 10	5 - 10	5 - 10	> 15
Badreiniger + Polymer 1	5 - 10	5 - 10	5 - 10	10-15

Tabelle 3 Aussehen nach Trocknung

EVD	nach 1. Zyklus	nach 2. Zyklus	nach 3. Zyklus	nach 5. Zyklus
Ohne	Starke Wasserflecken	Starke Wasserflecken	Starke Wasserflecken	Starke Wasserflecken
1	nicht sichtbar	nicht sichtbar	untere Hälfte Wasserflecken	untere 2/3 Wasserflecken
2	nicht sichtbar	nicht sichtbar	untere Hälfte Wasserflecken	untere 2/3 Wasserflecken
3	nicht sichtbar	nicht sichtbar	sehr schwach Schlieren	schwach Wasserflecken
4	schwach Wasserflecken	schwach Wasserflecken	schwach Schlieren	
5	nicht sichtbar	nicht sichtbar	sehr schwach Schlieren	schwach Wasserflecken
Badreiniger	Schlieren	nicht sichtbar	Schwache Wasserflecken und Schlieren	Wasserflecken und Schlieren
Badreiniger + Polymer 1	schwach Schlieren	nicht sichtbar	nicht sichtbar	schwach Wasserflecken und Schlieren

Tabelle 4 Kontaktwinkel nach Trocknung

EVD	unbelegt	Nach Belegung	nach 1. Zyklus	Nach 2. Zyklus	nach 3. Zyklus	nach 5. Zyklus
1	20,9	10,5	11,8	14,6	23,9	29,8
2	24,0	11,3	14,8	21,4	31	30
3	19,9	9,4	9,7	13,4	19,8	26,0
4	17,3	14,8	23,4	21,8	22,2	
5	22,1	2,8	13,9	24,3	24,2	
Badreiniger	26,2	1,7	1,9	19,3	26,3	28,5
Badreiniger + Polymer 1	28,1	1,8	1,7	18,4	20,7	27,7

5 Anwendungsbeispiele B: Schmutzablösung

Aus den Polymeren werden jeweils 1 % ige Lösungen in Wasser hergestellt. Zusätzlich werden ein kommerziell erhältlicher Badreiniger (biff ®) und dieser Badreiniger mit 1 % Polmyerzusatz untersucht. Die Versuche werden auf Spiegelglasfliesen mit einer Größe von 15 x 15 cm durchgeführt. Von den Polymerlösungen werden jeweils 0,3 g auf eine Fliese gegeben und mit einem Tuch über 30 sec gleichmäßig kreisend auf der

Oberfläche verwischt. Anschließend lässt man die Fliesen liegend trocknen. Alle Lösungen sind gut aufzutragen. Die Badreiniger enthaltenden Lösungen hinterlassen leichte Flecken, die wässrigen Polymerlösungen sind nach dem Trocknen unsichtbar. Als Vergleich dient eine unbehandelte Fliese.

5

Die Fliesen werden senkrecht aufgestellt und mit zwei Sprühstößen (etwa 0,4 g) einer 2,2 %igen Natriumoleat-Lösung und anschließend mit einem Sprühstoß (etwa 0,2 g) einer 0,2 molaren CaCl_2 -Lösung besprüht. Dabei bildet sich sichtbar Kalkseife auf der Oberfläche.

10

Die Fliesen werden dann leicht geneigt und mit 150 ml Trinkwasser (Härte 10,4 °dH) abgespült (Strahl aus Glaswasserflasche gleichmäßig am oberen Fliesenrand entlang geführt).

15

Danach werden die Fliesen liegend getrocknet und schließlich visuell beurteilt (Tabelle 5). Hierbei entspricht 0 = vollständig saubere Oberfläche, 1 = Schlieren, 2 = leichte Schmutzablagerung am Rand, 3 = gesamte Oberfläche mit leichter Schmutzablagerung, 4 = starke sichtbare Schmutzablagerung mit Schwerpunkt am Rand, 5 = vollständig mit starker Schmutzablagerung belegt.

20

Tabelle 5 Bewertung der Schmutzablösung

Polymer	Bewertung
Ohne	5
1	0,5
3	2
4	5
5	5
Badreiniger	2
Badreiniger + Polymer 1	0,5

Anwendungsbeispiel C: Antibeschlag

- 25 Auf einer Spiegelfliese (15x15 cm) werden mit 0,3 g einer 1 % igen Polymerlösung (Polymer 1) gegeben und mit einem Tuch über 30 sec gleichmäßig kreisend auf der Oberfläche verwischt. Anschließend wird diese Fliese zusammen mit einer unbehandelten Fliese in den Kühlschrank gelegt (5°C).
- 30 Nach 4 h werden die Fliesen aus dem Kühlschrank herausgenommen. Dabei beschlägt nur die unbehandelte Fliese, während die behandelte Fliese klar bleibt.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Behandlung von harten Oberflächen enthaltend
5 mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Verbindung als Komponente A, die erhältlich ist durch Umsetzung von
 - 10 aa) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen, als Komponente Aa,
 - 15 ab) gegebenenfalls mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, als Komponente Ab, und
 - 20 ac) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlor-carbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylestern; und
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthaltend
25 a) mindestens eine wasserlösliche oder wasserdispersierbare Verbindung gemäß Anspruch 1 als Komponente A;
30 b) mindestens ein Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden, als Komponente B;
35 c) gegebenenfalls mindestens ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, als Komponente C;
40 d) gegebenenfalls Ammoniak und/oder mindestens ein Alkanolamin, als Komponente D;
e) gegebenenfalls mindestens eine anorganische Säure, Carbonsäure und/oder Sulfonsäure, als Komponente E;

- f) gegebenenfalls mindestens einen Builder, als Komponente F;
 - g) gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, als Komponente G; und
 - 5 h) Wasser.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend
- a) 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 0,1 bis 5 Gew.-% der Komponente A;
 - b) 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% der Komponente B;
 - 15 c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% der Komponente C;
 - d) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% der Komponente D;
 - e) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% der Komponente E;
 - 25 f) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% der Komponente F;
 - g) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% der Komponente G; und
 - 30 h) Wasser,
so dass die Gesamtmenge der Komponenten A bis G und Wasser 100 Gew.-% ergibt.
- 35 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente Aa ein Polyalkylenamin, bevorzugt Polyethylenimin, ist.
- 40 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente Ab ein Epihalogenhydrin, bevorzugt Epichlorhydrin, ein

α,ω -bis-(Chlorhydrin)polyalkylenglykolether, ein α,ω -bis(Epoxid) der Polyalkylenglykolether und/oder ein bis-Glycidylether ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Komponente Ac eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Komponente B ausgewählt ist aus Fettalkoholsulfaten, Alkylethersulfaten, Fettalkoholalkoxylaten und Gemischen davon.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Komponente C ausgewählt ist aus Glycerin, Propylenglycol, Ethylenglycol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonobutylethern, Propylenglykolmonobutalethern und Gemischen aus zwei oder mehr der genannten wasserlöslichen organischen Lösungsmittel.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Komponente D Ammoniak und/oder Monoethanolamin ist und/oder die Komponente E Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Milchsäure oder Aminosulfonsäure ist.
10. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen umfassend die Schritte:
25
 - i) Vernetzung von Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen als Komponente Aa, mit
 - 30 mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen als Komponente Ab;
- 35 und
 - ii) Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Produktes mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylestern als Komponente C.

11. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Verbindungen herstellbar nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10.
12. Verfahren zur Behandlung harter Oberflächen, wobei die harten Oberflächen mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in Kontakt gebracht werden.
13. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 6 oder nach Anspruch 11 zur Behandlung harter Oberflächen zur schnellen und streifenfreien Auf trocknung, Erleichterung der Schmutzablösung, Verringerung oder Vermeidung der Kondensation von Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen und/oder in Reinigeranwendungen zur Dispergierung von Schmutz und insbesondere Kalkseifen.
14. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Behandlung harter Oberflächen zur schnellen und streifenfreien Auf trocknung, Erleichterung der Schmutzablösung, Verringerung oder Vermeidung der Kondensation von Wasser und/oder der Bildung eingetrockneter Wasserspuren auf den harten Oberflächen und/oder in Reinigeranwendungen zur Dispergierung von Schmutz und insbesondere Kalkseifen.